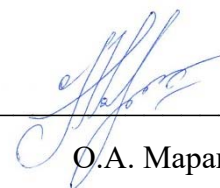


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета
биологии и экологии



О.А. Маракаев
«19» мая 2023 г.

Рабочая программа дисциплины

«Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике»

программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре
по научной специальности 1.4.4 Физическая химия

Форма обучения очная

Программа одобрена на заседании института
фундаментальной и прикладной химии
протокол № 7 от «17» апреля 2023 года

Ярославль

1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» являются формирование у обучающихся представлений об основных приемах компьютерного моделирования кинетики сложных химических процессов, методах решения прямой и обратной кинетических задач, способах предсказания реакционной способности химических соединений и установления ее связи со строением веществ.

2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Данная дисциплина является дисциплиной по выбору.

3. Планируемые результаты освоения дисциплины

В результате освоения дисциплины аспирант должен:

Знать:

– основные подходы к численному решению прямой и обратной кинетических задач.

Уметь:

– осуществлять анализ механизма цепных процессов на основе экспериментальных данных с применением вычислительных средств.

Владеть:

– навыками работы в специализированных программах моделирования кинетики химических процессов и квантово-химических пакетах.

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 акад. часов.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	
1.	Введение. Основы численного моделирования кинетики химических процессов.	2	1				20	Собеседование
2.	Численное решение прямой кинетической задачи	2	2			1	25	Собеседование
3.	Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования.	2	1				20	Собеседование
4.	Методы квантовой химии в химической кинетике.	2	2			1	25	Собеседование, контрольная работа
							10	Зачет
	Всего		6			2	100	

Содержание разделов дисциплины

1. Введение. Основы численного моделирования кинетики химических процессов.

- 1.1. Основы формальной кинетики сложных химических процессов.
- 1.2. Приближенные методы химической кинетики. Метод квазистационарных концентраций.
- 1.3. Методы решения жестких систем линейных однородных дифференциальных уравнений. Методы Рунге-Кутты и Гира.
- 1.4. Влияние параметров численного интегрирования на сходимость и точность решения.
- 1.5. Численное решение прямой кинетической задачи для простых реакций. Сравнение решений аналитическими и численными методами для простых реакций.

2. Численное решение прямой кинетической задачи.

- 2.1. Моделирование неразветвленной цепной реакции полимеризации.
- 2.2. Моделирование неразветвленной цепной реакции окисления.
- 2.3. Моделирование реакции ингибированного окисления.
- 2.4. Моделирование вырождено-разветвленной цепной реакции окисления.
- 2.5. Моделирование разветвленной цепной реакции горения водорода.

3. Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования

- 3.1. Понятие обратной кинетической задачи.
- 3.2. Способы решения обратной кинетической задачи: метод подбора и метод наименьших квадратов. Факторы, влияющие на сходимость решения и скорость нахождения минимума отклонений.
- 3.3. Использование весовых факторов для отдельных стадий химического процесса при решении обратной кинетической задачи.

4. Методы квантовой химии в химической кинетике.

- 4.1. Методы расчета структуры переходных состояний.
- 4.2. Индексы реакционной способности в химической кинетике. Расчет индексов реакционной способности методами квантовой химии.
- 4.3. Расчет констант скоростей химических реакций статистическими методами.

5. Образовательные технологии, в том числе технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

Вводная лекция – дает первое целостное представление о дисциплине и ориентирует студента в системе изучения данной дисциплины. Дается краткий обзор курса, история развития науки и практики, достижения в этой сфере, имена известных ученых, излагаются перспективные направления исследований. На этой лекции высказываются методические и организационные особенности работы в рамках данной дисциплины, а также дается анализ рекомендуемой литературы.

Академическая лекция с элементами лекции-беседы – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Элементы лекции-беседы обеспечивают контакт преподавателя с аудиторией, что позволяет привлекать внимание аспирантов к наиболее важным темам дисциплины, активно вовлекать их в учебный процесс, контролировать темп изложения учебного материала в зависимости от уровня его восприятия.

Проблемная лекция – изложение материала, предполагающее постановку проблемных и дискуссионных вопросов, освещение различных научных подходов, связанные с различными моделями интерпретации изучаемого материала. Проблемная лекция начинается с вопросов, с постановки проблемы, которую в ходе изложения материала необходимо решить. В лекции сочетаются проблемные и информационные начала. При этом процесс познания аспирантом в сотрудничестве и диалоге с преподавателем приближается к поисковой, исследовательской деятельности.

Консультации – вид учебных занятий, являющийся одной из форм контроля самостоятельной работы аспирантов. На консультациях по просьбе аспирантов рассматриваются наиболее сложные разделы дисциплины, преподаватель отвечает на вопросы аспирантов, которые возникают у них в процессе самостоятельной работы.

В процессе обучения используются следующие технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии:

Электронный учебный курс «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» в LMS Электронный университет Moodle ЯрГУ, в котором:

- представлены задания для самостоятельной работы аспирантов по темам дисциплины;
- представлен список литературы, рекомендуемой для освоения дисциплины;
- представлена информация о форме и времени проведения консультаций по дисциплине в случае их проведения в дистанционном формате в режиме онлайн.

6. Перечень основной и дополнительной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости), рекомендуемых для освоения дисциплины

а) основная литература

1. Плисс Е.М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учеб. пособие. – Ярославль: ЯрГУ, 2015. – 310 с.
<http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>
2. Черепанов В.А., Аксенова Т.В. Химическая кинетика : учебное пособие для вузов. – Москва: Издательство Юрайт, 2021. – 130 с. <https://urait.ru/bcode/473812>

б) дополнительная литература:

1. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – М.: Бинум, 2010. – 496 с.
http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1274957&cat_cd=YARSU
2. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Академия, 2008. – 384 с. http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1219858&cat_cd=YARSU

в) ресурсы сети «Интернет»

1. Автоматизированная библиотечно-информационная система «БУКИ-NEXT»
http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php

7. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине

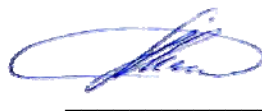
Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав следующие помещения:

- учебные аудитории для проведения лекций;
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы.

Помещения для самостоятельной работы оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду ЯрГУ.

Авторы:

Профессор, директор ИФиПХ, д.х.н.



Плисс Е.М.

Доцент ИФиПХ, к.х.н.



Тихонов И.В.

**Приложение № 1 к рабочей программе дисциплины
«Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической
кинетике»**

**Оценочные средства для проведения текущей и/или промежуточной аттестации
аспирантов по дисциплине**

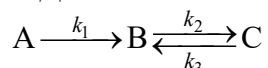
**1. Контрольные задания и (или) иные материалы,
используемые в процессе текущего контроля успеваемости**

Текущий контроль осуществляется путем собеседования (проверка усвоения материала, контроль выполнения заданий для самостоятельной работы) и проведения контрольной работы.

Задания для самостоятельной работы

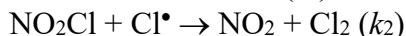
Задания по теме № 1 «Введение. Основы численного моделирования кинетики химических процессов»

1. Дана кинетическая схема:



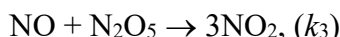
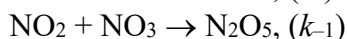
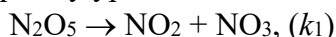
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). При каких значениях констант скорости $k_1 - k_3$ концентрация промежуточного вещества В будет проходить через максимум?

2. Для реакции $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 1/2\text{Cl}_2$ предложен следующий двухстадийный механизм:



Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения NO_2Cl .

3. Составьте кинетическое уравнение для скорости разложения оксида азота (V) по суммарному уравнению $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{r}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$ при следующем механизме реакции:



4. Проведите моделирование кинетической схемы, представленной в задании 1 при различных соотношениях $k_1 - k_3$. Как влияет соотношение констант скорости на скорость достижения равновесия и на максимальную концентрацию вещества В? Проверьте справедливость выведенных в задании 1 кинетических уравнений путем сопоставления рассчитанных по ним кинетических кривых с результатами моделирования.

Задания по теме № 2 «Численное решение прямой кинетической задачи»

1. Кислород является ингибитором радикальной полимеризации метилметакрилата (М). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:





На основании моделирования данной схемы:

1) Исследовать зависимость скорости полимеризации (W_3) и скорости окисления (W_2) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_3 и W_2 от $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Оценить концентрацию кислорода, при которой скорости полимеризации и окисления равны.

2) Исследовать зависимость скоростей обрыва цепи по разным путям (W_4 , W_5 и W_6) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_4 , W_5 и W_6 от $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Определить области преобладания обрыва цепей каждого типа.

3) Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ($W_3 = k_3/k_4^{0,5}[M]W_i^{0,5}$) и скорости окисления ($W_2 = k_2/k_6^{0,5}[M]W_i^{0,5}$)

Концентрация метилметакрилата равна 9,3 моль/л. При моделировании использовать следующие значения $[O_2]$: 0, $1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-3}$, $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (концентрацию кислорода в опыте считать постоянной).

2. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона (QH₂) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции (τ), который связан с концентрацией ингибитора и скоростью инициирования соотношением $\tau = f[InH]/W_i$, где f – стехиометрический коэффициент ингибирования, который для ингибиторов класса фенолов равен 2. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



Феноксильные радикалы QH^{\bullet} способны взаимодействовать с кислородом по реакции (10) с образованием радикала HO_2^{\bullet} , который в представленной кинетической схеме окисления заменен на RO_2^{\bullet} . Данная реакция ведет к продолжению кинетической цепи окисления, поэтому эффективность ингибирования снижается. Значения k_{10} для различных гидрохинонов могут варьироваться от 0 до $1 \cdot 10^4$. На основании моделирования данной схемы исследовать:

1) Зависимость величины отношения периодов индукции τ/τ_0 (где τ_0 – период индукции при $k_{10} = 0$, τ – период индукции при произвольном k_{10}) от величины k_{10} (моделирование провести для $k_{10} = 0, 100, 300, 1000, 3000, 10000$).

2) Зависимость начальной скорости (W_2) окисления от величины k_{10} (для тех же значений k_{10}).

При моделировании принять $[RH] = 8$, $[QH_2] = 1 \cdot 10^{-5}$, $[O_2] = 1,5 \cdot 10^{-3}$.

3. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона (QH₂) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции (τ). Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



Гибель феноксильных радикалов QH• может протекать как по реакции с RO₂• (8), так и путем диспропорционирования (9). Значения k₉ для различных гидрохинонов могут варьироваться от 1·10⁵ до 1·10⁹. На основании моделирования данной схемы исследовать:

1) Соотношение между начальными скоростями гибели радикалов QH• по реакциям (8) и (9). В отчете привести табличную и графическую зависимость доли гибели QH• по реакции (9) (отношение W₉/(W₉ + W₈)) от величины k₉. При моделировании использовать следующие значения k₉: 1·10⁵, 3·10⁵, 1·10⁶, 3·10⁶, 1·10⁷, 3·10⁷, 1·10⁸, 3·10⁸, 1·10⁹.

2) Соотношение между скоростями гибели радикалов QH• по реакциям (8) и (9) в течение периода индукции. В отчете привести графическую зависимость доли гибели QH• по реакции (9) (отношение W₉/(W₉ + W₈)) от времени для k₉ = 1·10⁹.

При моделировании принять [RH] = 8, [QH₂] = 1·10⁻⁶, [O₂] = 0,0015.

Задания по теме № 3 «Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования»

1. Как производится решение обратной кинетической задачи методом подбора? Какие критерии можно предложить для подтверждения нахождения оптимального решения в данном случае?

2. Какие преимущества дает использование весовых коэффициентов при решении обратной кинетической задачи?

Задания по теме № 4 «Методы квантовой химии в химической кинетике»

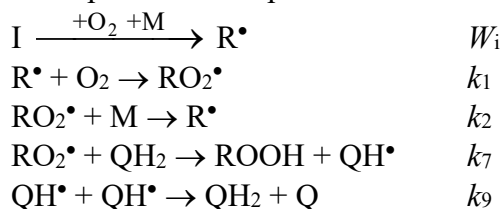
1. Изобразите схематично энергетический профиль для реакции Дильса-Альдера, не подчиняющейся постулату Хэммонда.

2. Какую из граничных орбиталей следует рассматривать при определении места а) нуклеофильной, б) электрофильной атаки. Как определить места данных атак с точки зрения зарядового контроля.

3. Произведите расчет структуры переходного состояния указанной реакции методом AM1 (или PM3). Осуществите спуск по координате реакции в зону реагентов и продуктов. Определите энергию активации и тепловой эффект процесса. Варианты реакций для расчета: отрыв атома водорода от простейших органических молекул (метан, этан, этанол, толуол и т.п.) атомами и радикалами (Cl•, CH₃OO•, CH₃O•, HOO•), присоединение указанных атомов и радикалов к двойной связи (молекулы этилена, метилвинилового эфира, метилакрилата, акрилонитрила, стирола и т.п.).

Пример варианта контрольной работы

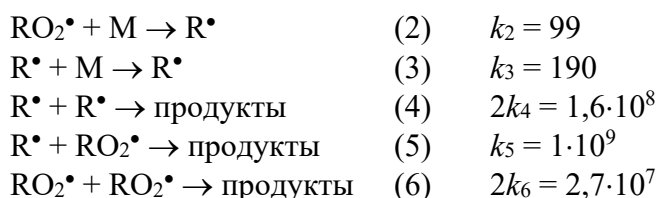
Задание 1. Механизм окисления стирола (M), ингибированного гидрохиноном (QH₂) при отсутствии квадратичного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по стиrolу, гидрохинону, кислороду и инициатору.

Задание 2. Кислород является ингибитором радикальной полимеризации стирола (M). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:





На основании моделирования данной схемы:

- 1) Исследовать зависимость скорости полимеризации (W_3) и скорости окисления (W_2) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_3 и W_2 от $[\text{O}_2]$, а также соответствующий график (для $[\text{O}_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Оценить концентрацию кислорода, при которой скорости полимеризации и окисления равны.
 - 2) Исследовать зависимость скоростей обрыва цепи по разным путям (W_4 , W_5 и W_6) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_4 , W_5 и W_6 от $[\text{O}_2]$, а также соответствующий график (для $[\text{O}_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Определить области преобладания обрыва цепей каждого типа.
 - 3) Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ($W_3 = k_3/k_4^{0,5}[\text{M}]W_i^{0,5}$) и скорости окисления ($W_2 = k_2/k_6^{0,5}[\text{M}]W_i^{0,5}$)
- Концентрация стирола равна 8,7 моль/л. При моделировании использовать следующие значения $[\text{O}_2]$: 0, $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$, $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (концентрацию кислорода в опыте считать постоянной).

Правила выставления оценки по результатам собеседования

- *Отлично* выставляется, если продемонстрированы знание вопроса и самостоятельность мышления, ответ соответствует требованиям правильности, полноты и аргументированности, либо задание решено полностью.
- *Хорошо* выставляется при неполном, недостаточно четком и убедительном, но в целом правильном ответе, либо задание выполнено с незначительными ошибками.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неконкретно, слабо аргументировано и не убедительно, хотя и имеется какое-то представление о вопросе, либо обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил серьезные ошибки на этапах решения.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неправильно, нечетко и неубедительно, дает неверные формулировки, в ответе отсутствует какое-либо представление о вопросе, либо обучающийся не приступил к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.

Правила выставления оценки за контрольную работу

- *Отлично* выставляется, если обучающийся выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 90%), демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме работы, даёт правильный алгоритм решения.
- *Хорошо* выставляется, если обучающийся выполнил работу с небольшими недочетами (общий процент выполнения заданий не менее 70%), демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме работы, допуская незначительные неточности при их применении и выборе алгоритма решения.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся в целом выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 50%), допуская существенные недочеты, в том числе при выборе алгоритма решения.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся не справился с выполнением задания (общий процент выполнения заданий менее 50%), не смог выбрать алгоритм его решения, продемонстрировав существенные пробелы в знаниях основного учебного материала.

2. Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

Список вопросов к зачету:

1. Закон действующих масс как основа моделирования кинетики химической реакции.
2. Жесткие и нежесткие системы дифференциальных уравнений.
3. Методы численного решения систем дифференциальных уравнений.
4. Численное решение прямой кинетической задачи для простых реакций.
5. Влияние шага численного интегрирования на сходимость и время расчета.
6. Кинетика сложных химических процессов. Метод квазистационарных концентраций.
7. Моделирование кинетики последовательной реакции второго порядка.
8. Моделирование кинетики последовательной реакции второго порядка с обратимыми стадиями.
9. Моделирование кинетики последовательно-параллельной реакции.
10. Моделирование кинетики ферментативной реакции.
11. Особенности моделирования кинетики реакций с участием активных частиц.
12. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции неингибированной полимеризации.
13. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции ингибированной полимеризации.
14. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции окисления, ингибированного фенолами.
15. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции окисления, ингибированного стабильными нитроксильными радикалами.
16. Моделирование учета вклада побочных реакций с участием ингибитора в кинетику процесса ингибированного окисления.
17. Моделирование кинетики вырождено-разветвленной цепной реакции окисления.
18. Моделирование кинетики вырождено-разветвленной цепной реакции окисления в присутствии ингибитора.
19. Моделирование кинетики разветвленной цепной реакции горения водорода.
20. Методы решения обратной кинетической задачи с использованием компьютерного моделирования.
21. Поверхность потенциальной энергии и ее особые точки.
22. Методы расчета структуры переходных состояний.
23. Постулат Хэммонда. Правило сохранения орбитальной симметрии.
24. Статические индексы реакционной способности: молекулярный электростатический потенциал, валентности и порядки связей.
25. Теория граничных орбиталей и ее применение в органической химии.
26. Химические концепции в рамках теории функционала плотности. Функции Фукуи. Энергии катионной, анионной и радикальной локализации.
27. Схема квантово-химического расчета констант скоростей химических реакций

2.1 Описание процедуры выставления оценки

По итогам зачета выставляется одна из оценок: «зачтено», «незачтено».

Правила выставления оценки на зачете:

Устный ответ студента на зачете оценивается по 2-х балльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;

- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов;
- ответ аспиранта логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ аспиранта характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ аспиранта иллюстрируется примерами, в том числе из собственной научно-исследовательской деятельности;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию;
- аспирант демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

Отметка «незачтено» ставится, если:

- ответ аспиранта обнаружил незнание или непонимание сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию зачета аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов;
- аспирант не демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.